

DOCKET NO.: 220975US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshihiro NAKAI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/06645

INTERNATIONAL FILING DATE: September 27, 2000

FOR: GRAFT COPOLYMER AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE GRAFT COPOLYMER

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NO

11-273462

DAY/MONTH/YEAR

27 September 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/06645. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)



10/088904

PCT/JP00/06645#2

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

27.09.00

JP00/6645

4
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月27日

REC'D 17 NOV 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第273462号

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

三菱レイヨン株式会社

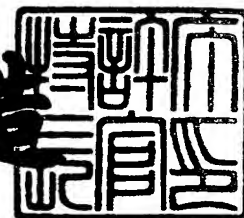
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3089875

【書類名】 特許願

【整理番号】 J79927A1

【提出日】 平成11年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F265/00

【発明の名称】 グラフト共重合体およびこれを含む熱可塑性樹脂組成物

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

 【氏名】 藤井 秀幸

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

 【氏名】 中井 義博

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

 【氏名】 池辺 孝浩

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
大竹事業所内

 【氏名】 福山 信光

【特許出願人】

 【識別番号】 000006035

 【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064908

 【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106493

【弁理士】

【氏名又は名称】 松富 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706795

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グラフト共重合体およびこれを含む熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ブタジエン成分を 0～50 重量%と（メタ）アクリル酸アルキルエステル成分 50～100 重量%からなるゴム質重合体に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体を乳化グラフト重合してなるグラフト共重合体であって、グラフト共重合体中に乳化剤残渣を 0.5～2.0 重量%含有することを特徴とするグラフト共重合体。

【請求項 2】 前記ゴム質重合体として、酸基含有共重合体ラテックスで重量平均粒子径を 300 nm 以上に肥大化したジエン系ゴム存在下でグラフト交叉剤と架橋剤を併用して（メタ）アクリル酸アルキルエステルを乳化重合して得られる複合ゴム系ゴム質重合体が含まれていることを特徴とする請求項 1 記載のグラフト共重合体。

【請求項 3】 T G - D T A を 20℃/分の条件で測定した際の 1%重量減少温度が 300℃以上であることを特徴とする請求項 1 記載のグラフト共重合体。

【請求項 4】 ゴム質重合体の全重量に対する 100 nm 未満の粒子の重量が 5～20%であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のグラフト共重合体。

【請求項 5】 請求項 1 または 2 記載のグラフト共重合体と、熱可塑性樹脂とを含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐候性、耐衝撃性、流動性および成形光沢に優れ、かつ成形時のガス発生を抑制した熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

樹脂材料の耐衝撃性を向上させることは、材料の用途の拡大だけでなく成形品の薄肉化や大型化への対応を可能にするなど、工業的な有用性は非常に大きく、これまで様々な手法によって発明がなされてきた。

このうち、ゴム質重合体を硬質樹脂と組み合わせることによって、材料の耐衝撃性を高めた材料としては、従来ABS樹脂、ハイインパクトポリスチレン樹脂、変性PPE樹脂およびMBS樹脂強化ポリ塩化ビニル樹脂等が既に工業的に使用されている。

特にゴム質重合体に（メタ）アクリル酸アルキルエステルゴム等の飽和ゴム成分を用いることによって、良好な耐候性を有する樹脂材料として、例えば耐候性ABS樹脂であるASA樹脂が提案されている。

また、ASA樹脂の欠点である着色成形品の真珠様光沢（以下パール光沢不良）の発生を改良する方法として、ジエン系ゴムを粒子内部に含む多重構造架橋アクリルゴムを使用する方法が特公昭47-47863号公報、特公昭59-49245号公報等で提案され、さらにその成形性、光沢／耐衝撃性バランスを改良する方法として、特公平3-66329号公報に酸基含有共重合体ラテックスで肥大化したジエン系ゴムを粒子内部に含み、グラフト交叉剤と架橋剤を併用して得られる架橋アクリル酸エステル系重合体を外層部とした複合ゴム系グラフト共重合体を用いることが提案されている。

さらに、特開平10-77383号公報には、特定のトルエン可溶分の分子量、ゲル含有率およびトルエンに対する膨潤度のジエン系ゴムを使用することによってグラフト共重合体を含む樹脂組成物が良好な耐衝撃性を有することが記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら従来技術では、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の成形ガスの発生あるいは成形条件取り分け成形温度変更による成形光沢に関する記載はなく、また、実施例の方法で調製したグラフト共重合体を含む樹脂組成物は、比較的高温で溶融成形した場合のガスの発生量が多く、また得られる成形品の光沢度が低いといった欠点を有しており、成形加工時の作業環境保全あるいは

得られる成形品の意匠性の観点より、成形条件変更に関するワーキングレンジが狭いといった欠点を有していた。

すなわち、従来は（メタ）アクリル酸アルキルエステルゴムを構成成分とするグラフト共重合体を含む樹脂組成物において、広い成形温度条件で成形ガスの発生を抑制し、また良好な成形光沢を有する材料は見出されておらず、これらを満足する技術の開発が強く望まれていた。

本発明は前記課題を解決するためになされたもので、広い成形温度条件で成形ガスの発生を抑制し、また良好な成形光沢を発揮し、耐候性、耐衝撃性、流動性に優れた熱可塑性樹脂組成物を可能ならしめるものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、グラフト共重合体中に残存する乳化剤残渣の量と該グラフト共重合体を含む樹脂組成物の流動性および恒温成型時のガス発生量について鋭意検討したところ、驚くべきことに、特定の範囲で乳化剤残渣を含有するグラフト共重合体を含む樹脂組成物が、良好な流動性と高温成形時の低いガス発生量を示すことを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、ブタジエン成分を0～50重量%と（メタ）アクリル酸アルキルエステル成分50～100重量%からなるゴム質重合体に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体を乳化グラフト重合してなるグラフト共重合体であって、グラフト共重合体中に乳化剤残渣を0.5～2.0重量%含有することを特徴とするグラフト共重合体である。

ここで、ゴム質重合体として、酸基含有共重合体ラテックスで重量平均粒子径を300nm以上に肥大化したジエン系ゴム存在下でグラフト交叉剤と架橋剤を併用して（メタ）アクリル酸アルキルエステルを乳化重合して得られる複合ゴム系ゴム質重合体が含まれていることが望ましい。

また、TG-DTAを20℃/分の条件で測定した際の1%重量減少温度が300℃以上であることが望ましい。

また、ゴム質重合体の全重量に対する100nm未満の粒子の重量が5～20

%であることが望ましい。

上記グラフト共重合体は、他の熱可塑性樹脂と共に熱可塑性樹脂組成物として使用されうる。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明のグラフト共重合体を構成するゴム質重合体は、ブタジエン成分を0～50重量%と（メタ）アクリル酸アルキルエステル成分50～100重量%からなる。ブタジエン成分が50重量%を超えるとグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐候性が低下する場合がある。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートおよびヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特に*n*-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0006】

グラフト共重合体を構成するゴム質重合体は、上記（メタ）アクリル酸アルキルエステル単独あるいは（メタ）アクリル酸アルキルエステルとブタジエンとの共重合体あるいはブタジエン系重合体と（メタ）アクリル酸アルキルエステル重合体との複合ゴムとして含有することができる。

このうち（メタ）アクリル酸アルキルエステルとブタジエンとの共重合体を用いる場合は、特に無機酸、無機塩あるいは酸基含有共重合体ラテックスにて肥大化した（メタ）アクリル酸アルキルエステルとブタジエンとの共重合体を用いる方法が、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性を考慮すると好ましい。

また、ブタジエン系重合体と（メタ）アクリル酸アルキルエステル重合体との複合ゴムを用いる場合には、無機酸、無機塩、有機酸、有機酸無水物および酸基含有共重合体ラテックスから選ばれた少なくとも一種の肥大化剤にて肥大化したブタジエン系重合体ラテックス存在下で（メタ）アクリル酸アルキルエステルを乳化重合したものが、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性および顔料

着色性の観点より好ましい。

【0007】

肥大化剤として用いる無機酸としては硫酸、塩酸、硝酸およびリン酸が挙げられ、無機塩としては硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム等が挙げられ、有機酸としては酢酸、蟻酸等が挙げられ、有機酸無水物としては無水酢酸等が挙げられる。また肥大化剤として用いる酸基含有共重合体ラテックスとは、酸基含有単量体とアクリル酸アルキルエステルとを共重合体の構成成分とする共重合体ラテックスであり、酸基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸等が挙げられ、アクリル酸アルキルエステルとしてはアルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルである。酸基含有共重合体中の酸基含有単量体成分の量としては、肥大化時のラテックスの安定性と肥大化したブタジエン系重合体の平均粒子径を考慮すると共重合体中3～30重量%、さらに好ましくは10～25重量%である。酸基含有重合体ラテックス中の酸基含有重合体の重量平均粒子径としては、肥大化時のラテックスの安定性と肥大化したブタジエン系重合体の平均粒子径を考慮すると100～200nmが好ましい。

また、肥大化したブタジエン系重合体の粒子径は、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性を考慮すると、重量平均粒子径が300nm以上であることが好ましい。

【0008】

また、ブタジエン系重合体ラテックス存在下で（メタ）アクリル酸アルキルエステルを乳化重合する際に、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとともにグラフト交叉剤と架橋剤を併用する方法がグラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性の観点より好ましい。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとともに用いるグラフト交叉剤としては、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレート等が挙げられる。架橋剤としてはエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレートおよび1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

ブタジエン系重合体ラテックス存在下で（メタ）アクリル酸アルキルエステル

を乳化重合する方法としては特に制限はないが、架橋剤および／またはグラフト交叉剤を含む／含まない（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体または単量体混合物をブタジエン系重合体ラテックスに一括で添加して重合させる方法、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体または単量体混合物を二つ以上に分割し断続的に添加・重合する方法、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体または単量体混合物を重合させながら連続的に滴下供給する方法等が例示できるが、耐衝撃性の観点から一括で添加して重合させる方法が好ましい。

本発明のグラフト共重合体を構成するゴム質重合体の粒子径分布に関して、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の高温成形時の光沢を考慮すると、ゴム質重合体の全重量に対する100nm未満の粒子の重量が5～20%であるゴム質重合体を用いることが好ましい。ゴム質重合体の全重量に対する100nm未満の粒子の重量が5%未満の場合は、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向を示し、一方、ゴム質重合体の全重量に対する100nm未満の粒子の重量が20%を超えた範囲ではグラフト共重合体を含む樹脂組成物を高温にて成形した場合の成形品表面の光沢が低下する傾向を示す。

本発明のグラフト共重合体は、上記ゴム質重合体に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体を乳化グラフト重合して製造することができる。

【0009】

グラフト重合に用いる単量体のうち芳香族アルケニル化合物としては例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアン化ビニル化合物としては例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。これらのうち、グラフト共重合体の熱安定性を考慮するとグラフト重合に用いる単量体としては、スチレンとアクリロニトリルの混合物が好ましい。

また、乳化グラフト重合に用いる単量体の量は特に限定されるものではないが

、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性を考慮すると、ゴム質重合体100重量部に対し、40～200重量部が好ましく、さらに好ましくは60～150重量部である。

乳化グラフト重合は、ゴム質重合体ラテックスに、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体を加え、ラジカル重合技術により行うことができる。また、上記グラフト重合に用いる単量体中には、グラフト率およびグラフト成分の分子量の制御のための各種連鎖移動剤を添加することができる。

【0010】

本発明のゴム質重合体の製造および乳化グラフト重合に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中でレドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

また、本発明のグラフト共重合体は、これを構成するゴム質重合体の製造および乳化グラフト重合を行う際に、乳化剤を使用する。用いる乳化剤としては特に限定されるものではないが、乳化重合時のラテックスの安定性および重合率を考慮すると、サルコシン酸ソーダ、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹼等の各種カルボン酸塩が好ましく、さらにグラフト共重合体を含む樹脂組成物の高温成形時のガス発生の抑制の観点よりアルケニルコハク酸ジカリウムが好ましい。

本発明のグラフト共重合体の重量平均粒子径は特に限定されるものではないが、グラフト共重合体を含む樹脂組成物の耐衝撃性を考慮すると、200～500 nmであることが好ましく、さらに好ましくは230～400 nm、さらに好ましくは260～350 nmである。

【0011】

本発明に係るグラフト共重合体は、上記のごとく製造したグラフト共重合体ラテックスを凝固剤を溶解させた熱水中に投入し、凝析、固化させることによって回収することができる。凝固剤としては、硫酸、塩酸、リン酸および硝酸等の無

機酸、塩化カルシウム、酢酸カルシウムおよび硫酸アルミニウム等の金属塩等を用いることができる。このうち、該グラフト共重合体の生産性およびこれを含む樹脂組成物の成型時における熱着色等を考慮すると、用いる凝固剤としては無機酸が好ましい。

本発明のグラフト共重合体は、上記の方法で回収したグラフト共重合体を水または温水中に再分散することでスラリー状とし共重合体中に残存する乳化剤残渣を水中に溶出洗浄した後脱水機等で回収し、これを気流乾燥機等で乾燥することで製造される。

凝固回収した共重合体の洗浄条件としては特に限定されるものではないが、乾燥後の共重合体中に含まれる乳化剤残渣量が0.5～2重量%の範囲となる条件で洗浄する必要がある。

共重合体中の乳化剤量が0.5重量%未満の場合は、該グラフト共重合体を含む樹脂組成物の流動性が低下し、また2重量%を超えた場合は高温成形時のガス発生量が大きく、ともに好ましくない。

上記グラフト共重合体中の乳化剤残渣の量は、上記凝固回収グラフト共重合体の洗浄条件に加え、使用する乳化剤の量によっても変化し、上記グラフト共重合体中の残存乳化剤残渣量を考慮すると、好ましい乳化剤使用量は、得られるグラフト共重合体100重量部に対し、0.5～5重量部であり、さらに好ましくは0.5～1.5重量部である。

【0012】

本発明のグラフト共重合体の好ましい特性としては、TG-DTAを20℃/分の条件で測定した際の1%重量減少温度が300℃以上であることである。1%重量減少温度が300℃未満の場合は、グラフト共重合体を含む樹脂組成物を高温成形した際の成形ガス発生量が増大する傾向を示す。

【0013】

本発明のグラフト共重合体は単独であるいは他の熱可塑性樹脂とともに通常の公知の混練装置によって混練し、熱可塑性樹脂組成物を製造することができる。

熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリルースチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニ

トリル-ブタジエ-スチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエ-スチレン共重合体（AES樹脂）、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT樹脂）、ポリエチレンテレフタレート（PET樹脂）、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン-ブタジエ-スチレン（SBS）、スチレン-ブタジエ-（SBR）、水素添加SBS、スチレン-イソプレン-スチレン（SIS）等のスチレン系エラストマー、各種オレフィン系エラストマー、各種ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン、メチルメタクリレート-スチレン共重合体（MS樹脂）、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリアセタール樹脂、変性ポリフェニレンエーテル（変性PPE樹脂）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、PPS樹脂、PES樹脂、PEEK樹脂、ポリアリレート、液晶ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂（ナイロン）等が挙げられ、これらは単独であるいは二種以上を併用して用いることができる。

本発明のグラフト共重合体および熱可塑性樹脂を構成成分とする熱可塑性樹脂組成物製造時に用いる混練方法としては、例えば粉末、ビーズ、またはペレット状態の熱可塑性樹脂とグラフト共重合体を所定量秤量して混合し、得られた混合物を溶融混練する方法等により行うことができる。溶融混練する際には、押出機または、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、ロール等の混練機等を用いればよい。

【0014】

本発明のグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、そのまま成形品の製造原料に供することができる。また、さらに必要に応じて染料、顔料、安定剤、補強剤、充填材、難燃剤、発泡剤、滑剤、可塑剤等を配合することができる。

また、本発明のグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法等の各種成形方法によって、目的の成形品とされる。

本発明のグラフト共重合体を含む熱可塑性樹脂組成物の工業的用途例としては、車両部品特に無塗装で使用される各種外装・内装部品、壁材、窓枠等の建材部品、食器、玩具、掃除機ハウジング、テレビジョンハウジング、エアコンハウジ

ング等の家電部品、インテリア部材、船舶部材および通信機器ハウジング等が挙げられる。

【0015】

【実施例】

以下実施例により本発明を説明する。

参考例、実施例および比較例におけるラテックス中のゴム質重合体およびグラフト共重合体の重量平均粒子径は、MATEC APPLIED SCIENCES社製サブミクロン粒度分布測定器「CHDF-2000」を用いて測定した。

実施例および比較例におけるゴム質重合体の全重量に対する100nm未満の粒子の重量は、ゴム質重合体ラテックスの重量換算粒子径分布をMATEC APPLIED SCIENCES社製サブミクロン粒度分布測定器「CHDF-2000」を用いて測定し、これより100nm以下の粒子径重量を求めた。

実施例および比較例におけるグラフト共重合体中のアセトン不溶分量の測定は、冷却管および加熱器を備えたフラスコ中にグラフト共重合体約2.5g（秤量）およびアセトン80mlを入れ、加熱器により65℃で3時間加熱抽出処理を行い、冷却後次いで内液を日立工機（株）遠心分離器を用いて15000回転／分の条件で30分処理することによって、アセトン不溶分を分離し、ついで上澄みを取り除いた後の沈殿物を乾燥後、その重量を測定し、以下の式で算出した。

アセトン不溶分（重量％）＝分離処理後の沈殿物乾燥重量／アセトン抽出前のグラフト共重合体重量 × 100

【0016】

また、実施例および比較例におけるグラフト共重合体中のアセトン可溶成分の還元粘度の測定は、上記グラフト共重合体のアセトン溶媒での抽出、次いで遠心分離処理によるアセトン不溶分の分離によって得た上澄み液中のアセトン溶媒を減圧蒸発させることによってアセトン可溶成分を析出回収し、次いでこのアセトン可溶成分0.2gを100ccのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の溶液粘度を自動粘度計（SAN DENSHI（株）製）を用いて25℃で測定し、同条件で測定した溶媒粘度よりアセトン可溶分の還元粘度を求めた。

実施例および比較例におけるグラフト共重合体中の乳化剤残渣の量は、グラフ

ト共重合体中に含まれる乳化剤残渣をアセトン溶媒中で、メタノールと塩酸によりメチルエステル化させた後、濾過し、濾液中の溶媒を減圧除去した後の残渣をノルマルヘキサンに溶解させ、これを水洗した後、ガスクロマトグラフィー（島津製作所（株）製「GC-14B」）にて定量分析し求めた。

また、実施例および比較例におけるグラフト共重合体の1%重量減少温度は、セイコー電子工業（株）製TG/DTA200を用い、昇温条件20℃/分の条件で測定した。

【0017】

〔参考例1：ポリブタジエンラテックス（B-1）の製造〕

下記の各成分を10Lのステンレス製オートクレーブに仕込んだ。

イオン交換水	145重量部
不均化ロジン酸カリウム	1.0重量部
オレイン酸カリウム	1.0重量部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物	0.4重量部
無水硫酸ナトリウム	0.1重量部
ターシャリードデシルメルカプタン	0.3重量部
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド	0.5重量部
1,3-ブタジエン	26.2重量部
スチレン	1.4重量部

これを50℃に昇温し、ピロリン酸ナトリウムが0.5重量部、硫酸第一鉄が0.005重量部、イオン交換水が5重量部の混合物を添加し、重合を開始した。重合温度57℃で、1,3-ブタジエンが68.6重量部、スチレンが3.6重量部からなる混合物を圧力ポンプにて滴下供給した。次いで、重合転化率が40%に達した時点で、ノルマルドデシルメルカプタンを0.3重量部を添加しさらに重合を継続した。8時間後残存した1,3-ブタジエンを除去し、固形分が40.2重量%、重合転化率が97%、重量平均粒子径70nmのジエン系重合体ラテックス（B-1）を得た。

【0018】

〔参考例2：肥大化用酸基含有共重合体（K-1）の合成〕

冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、窒素気流下で下記各成分を仕込み、攪拌を行いながら内温 65℃ に昇温した。

オレイン酸カリウム	2.2 重量部
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム (70% 溶液)	3.6 重量部
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物	0.3 重量部
硫酸第一鉄七水塩	0.003 重量部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.009 重量部
イオン交換水	200 重量部

これに、*n*-ブチルアクリレートが 81.5 重量部、メタクリル酸が 18.5 重量部、クメンヒドロパーオキシドが 0.5 重量部からなる混合物を 2 時間かけて添加し、添加終了後も 2 時間そのままの温度で重合を継続した。重合転化率は 98% であり、平均粒子径 150 nm の肥大化用酸基含有共重合体ラテックス (K-1) を得た。

【0019】

[実施例 1 : グラフト共重合体 (G-1) の製造]

参考例 1 で調製したジエン系重合体ラテックス (B-1) 100 重量部 (固形分として) に、参考例 2 で調製した肥大化用酸基含有共重合体 (K-1) ラテックス 2.1 重量部 (固形分として) を攪拌しながら添加し、さらに 30 分間攪拌を続け肥大化ジエン系ゴムラテックスを得た。肥大化後の重合体の平均粒子径は 380 nm であった。

次に試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器に、この肥大化ジエン系ゴムラテックス 10 重量部 (固形分として)、アルケニルコハク酸ジカリウム 0.3 重量部、イオン交換水 175 重量部およびブチルアクリレート 40 重量部、アリルメタクリレート 0.16 重量部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート 0.08 重量部およびターシャリーブチルヒドロパーオキサイト 0.1 重量部の混合物を添加した。

この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気中の窒素置換を行い、60℃ まで昇温した。内部の液温が 50℃ となった時点で、硫酸第一鉄 0.00015 重量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.00045 重量部および

ロンガリット 0.24 重量部を蒸留水 5 重量部に溶解させた水溶液を添加した後内温を 75℃ に上昇させ、ラジカル重合を開始せしめた。1 時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させ肥大化ポリブタジエンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴム重合体のラテックスを得た。

【0020】

この複合ゴム重合体ラテックスを少量サンプリングして測定した複合ゴム重合体の重量平均粒子径は、300 nm で、全重量に対する 100 nm 未満の粒子の重量は 8 重量% であった。

次に、ロンガリット 0.15 重量部およびアルケニルコハク酸ジカリウム 0.65 重量部を蒸留水 10 重量部に溶解した水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル 6.3 重量部、スチレン 18.7 重量部およびターシャリーブチルヒドロパーオキサイト 0.11 重量部の混合液を 1 時間にわたって滴下し重合した。滴下終了から 5 分後、硫酸第一鉄 0.001 重量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.003 重量部およびロンガリット 0.15 重量部を蒸留水 5 重量部に溶解させた水溶液を添加し、次いでアクリロニトリル 6.3 重量部、スチレン 18.7 重量部およびターシャリーブチルヒドロパーオキサイト 0.19 重量部およびノルマルオクチルメルカプタン 0.014 重量部の混合液を 1 時間にわたって滴下し重合した。滴下終了後、温度 75℃ の状態を 10 分間保持した後冷却し、内温が 60℃ となった時点で、抗酸化剤（アンテージ W500）0.2 重量部およびアルケニルコハク酸ジカリウム 0.2 重量部を蒸留水 5 重量部に溶解した水溶液を添加した。以上の操作により、肥大化ポリブタジエンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴムに、アクリロニトリル/スチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体のラテックスを得た。

得られたラテックス中の重合体の平均粒子径は、325 nm であった。

次いで、上記重合ラテックスを全ラテックスの 1.2 倍量の 45℃ に加熱した硫酸 0.6% 水溶液中に攪拌しながら投入し、重合体を凝析させた。次いで液温を 65℃ に上昇させ 5 分間保持した後、液温を 90℃ まで上昇させた。次いで析出物を分離した後、この回収物を 10 倍量の蒸留水中に投入後 10 分間攪拌することで洗浄を実施した。この分散液を遠心脱水機に脱水処理し、さらに 80℃ で 1

6時間乾燥し、グラフト共重合体（G-1）を得た。

グラフト共重合体（G-1）中の残存乳化剤残渣量測定結果、アセトン不溶分量測定結果、アセトン可溶成分の還元粘度の測定結果および1%重量減少温度測定結果を表1に示す。

【0021】

【実施例2：グラフト共重合体（G-2）の製造】

実施例1のグラフト共重合体（G-1）の製造手順において、肥大化ジエン系ゴムラテックスとともに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を0.3重量部から0.9重量部に、また複合ゴム重合体ラテックスに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を0.65重量部から0.05重量部に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体（G-2）を製造した。結果を表1に示す。

【実施例3：グラフト共重合体（G-3）の製造】

実施例1のグラフト共重合体（G-1）の製造手順において、肥大化ジエン系ゴムラテックスとともに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を0.3重量部から0重量部に、また複合ゴム重合体ラテックスに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を0.65重量部から0.95重量部に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体（G-3）を製造した。結果を表1に示す。

【0022】

【比較例1：グラフト共重合体（H-1）の製造】

実施例1のグラフト共重合体（G-1）の製造手順において、複合ゴム重合体ラテックスに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を0.65重量部から2.0重量部に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体（H-1）を製造した。結果を表1に示す。

【比較例2：グラフト共重合体（H-2）の製造】

実施例1のグラフト共重合体（G-1）の製造手順において、複合ゴム重合体ラテックスに添加するアルケニルコハク酸ジカリウムの量を0.65重量部から0.05重量部に変更する以外は同様の方法で、グラフト共重合体（H-2）を製造した。結果を表1に示す。

【0023】

【表 1】

		実施例 1 G-1	実施例 2 G-2	実施例 3 G-3	比較例 1 H-1	比較例 2 H-2
乳化 剤仕 込部 数	複合ゴム製造前添加	0. 3	0. 9	0	0. 3	0. 3
	複合ゴム製造後添加	0. 65	0. 05	0. 95	2. 0	0. 05
	冷却後 60℃にて添加	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2
	複合ゴム重合体重量平均粒子径 (nm)	300	285	327	300	300
複合ゴム重合体 100nm 未満 粒子重量分率 (%)		8	21	3	9	11
グラフト共重合体重量平均粒子径 (nm)		325	299	370	320	328
乳化剤残渣 (%)		1. 3	1. 5	1. 4	2. 3	0. 4
1%重量減少温度 (°C)		320	319	321	273	330
アセトン不溶分量 (%)		82	78	75	73	83
アセトン可溶分の還元粘度 (dl/g)		0. 65	0. 63	0. 64	0. 65	0. 66

【0024】

〔実施例 4 ～ 6 および比較例 3 ～ 4 : 熱可塑性樹脂組成物の製造とその性能評価〕

実施例 1～3 および比較例 1～2 で製造した各グラフト共重合体（G-1～3 および H-1～2）48 重量部、アクリロニトリル成分 29 重量% およびスチレン成分 71 重量% よりなり、N,N-ジメチルホルムアミド溶液から 25℃ で測定した還元粘度が 0.60 dl/g であるアクリロニトリル-スチレン共重合体 52 重量部、旭電化（株）製「アデカスタブ C」0.3 重量部、ステアリン酸バリウム重量部 0.3、エチレンビスステアリルアミド 0.4 重量部およびカーボンブラック（三菱化学（株）製 #960）0.8 重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を 230℃ に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製 PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

得られたペレットを用いて測定した MI、成形光沢、顔料着色性、アイゾット衝撃強度、ロックウェル硬度および成形ガス発生性の結果を表 2 に示す。

【0025】

メルトフローレイト（MI）の測定は、ASTM D1238 に準拠する方法で、バレル温度 200℃、加重 49N の条件で実施した。

樹脂組成物の光沢度は、100mm×100mm×3mm 板の成形を日本製鋼所（株）製射出成形機「J85-ELII」を用いてシリンダー設定温度 230℃ または 280℃、金型温度 60℃、インジェクションスピード 50% の条件で行い、得られた成形板を用いて測定した。

樹脂組成物の顔料着色性評価は、100mm×100mm×3mm 板の成形を日本製鋼所（株）製射出成形機「J85-ELII」を用いてシリンダー設定温度 230℃、金型温度 60℃、インジェクションスピード 50% の条件で行い、得られた成形板の JIS Z8729 に準拠した色相測定（L*測定）によって行った。

アイゾット衝撃強度の測定は、ASTM D258 に準拠した方法により行った。低温雰囲気下でのアイゾット衝撃強度の測定は -30℃ 雰囲気下で 12 時間以上アイゾット試験片を放置した後、測定を行うことにより行った。

表面硬度（ロックウェル硬度）の測定は、ASTM D785 に準拠する方法により行った。

成形ガスの発生性の評価は、日本製鋼所（株）製射出成形機「J85-ELII

」を用いてシリンダー設定温度280℃、インジェクションスピード50%の条件で熔融樹脂を放流した際に発生する煙量を目視観察することにより実施した。尚、判断基準は以下の通りである。

○：煙量少ない、△：煙量中程度、×：煙量多い

【0026】

【表2】

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例 4
樹脂配合 (重量部)	グラフト共重合体	G-1 48	G-2 48	G-3 48	H-1 48	H-2 48
	SAN樹脂	52	52	52	52	52
MI (g/10min)		1.5	1.4	1.5	1.8	0.9
成形光沢 (%)	230℃成形	92	91	91	92	92
	280℃成形	80	50	83	78	81
顔料着色性 (L*)		12.2	11.8	12.8	12.3	12.1
アイゾット 衝撃強度 (J/m)	23℃測定	265	270	200	260	255
	-30℃測定	90	92	75	89	88
ロックウェル硬度 (Rスケール)		94	92	94	94	94
成形ガス発生性		○	○	○	×	○

【0027】

[実施例 7～18：熱可塑性樹脂組成物の製造]

実施例 1 で製造したグラフト共重合体 (G-1) 10 重量部を表 3 に示す各熱可塑性樹脂 90 重量部とともにヘンシェルミキサーを用いて混合し、次いで表 3 に示す設定バレル温度条件にて押出賦形し、グラフト共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物ペレットを製造した。

【0028】

【表 3】

	熱可塑性樹脂	バレル設定温度 (°C)
実施例 7	ポリプロピレン樹脂	200
実施例 8	ポリエチレン樹脂	200
実施例 9	ポリスチレン樹脂	200
実施例 10	ハイインパクトポリスチレン樹脂	210
実施例 11	ポリアリレート樹脂	300
実施例 12	液晶ポリエスチル樹脂	350
実施例 13	ポリフェニレンサルファイド樹脂	350
実施例 14	6-ナイロン樹脂	280
実施例 15	6, 6-ナイロン樹脂	300
実施例 16	ポリアセタール樹脂	170
実施例 17	変性 PPE 樹脂	260
実施例 18	ナイロン/PPE アロイ樹脂	290

【0029】

表 3 中、各樹脂は下記のものを使用した。

ポリプロピレン樹脂：日本ポリケム（株）製「ノバテック P P MA 4」

ポリエチレン樹脂：日本ポリケム（株）製「ノバテック L L UE 3 2 0」

ポリスチレン樹脂：住友化学（株）「スミブライト G P M 1 4 0」

ハイインパクトポリスチレン樹脂：住友化学（株）「スミブライト H I M 5 4 0」

ポリアリレート樹脂：ユニチカ（株）製「U ポリマー U - 1 0 0」

液晶ポリエステル樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ノバキュレート E 3 3 5 G 3 0」

ポリフェニレンサルファイド樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ノバpps 7 7 0 R 2 0」

6-ナイロン樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ノバミッド 1 0 1 3 C」

6,6-ナイロン樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製「ノバミッド 3 0 1 0 0 S R」

ポリアセタール樹脂：ポリプラスチック（株）製「ジュラコン M 1 4 0」

変性ポリフェニレンエーテル（P P E）樹脂：日本 G E プラスチック（株）製「ノリル 7 3 1 J」

ナイロン/P P E アロイ樹脂：日本 G E プラスチック（株）製「ノリル G T × 6 0 0」

【 0 0 3 0 】

実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

1) 実施例 1 ～ 3 で製造したグラフト共重合体 G - 1 ～ 3 を含有する実施例 4 ～ 6 の熱可塑性樹脂組成物は、いずれも高い M I 値と低い成形ガス発生性を示し、このように流動性と低成形ガス性の材料は、射出成形等の成形加工性に優れるため、工業的利用価値が極めて高い。

2) 特に実施例 1 で製造したグラフト共重合体 G - 1 を含む樹脂組成物は、アイゾット衝撃強度が高く、かつ 2 8 0 ℃ で成形した場合の成形光沢に優れる。一方、実施例 2 で製造したグラフト共重合体 G - 2 を含む樹脂組成物は、高温成形した成形品の光沢がやや低下する傾向を示し、また実施例 3 で製造したグラフ

ト共重合体G-3を含む樹脂組成物は、ややアイゾット衝撃強度が低下する傾向を示す。

3) 比較例1で製造したグラフト共重合体H-1を含有する比較例3の熱可塑性樹脂組成物は、高温成形時の成形ガス発生性が高く、このように成形ガスの発生量の多い樹脂組成物は、成形加工時の作業環境を悪化させるとともに、発生する揮発成分により射出成形時の金型汚れおよびこれに伴う金型腐食等が発生しやすく、工業的価値が低い。

4) 比較例2で製造したグラフト共重合体H-2を含有する比較例4の熱可塑性樹脂組成物は、MI値が低く、このように流動性に劣る樹脂材料は、射出成形条件の制約あるいは成形する成形品の形状に制限が生じるため、工業的利用価値が低い。

5) 実施例1で製造したグラフト共重合体G-1は、各種熱可塑性樹脂を組み合わせて押出賦形することができる。

【0031】

【発明の効果】

本発明は以上説明したとおりであり、次のように特別に顕著な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1) 本発明に係るグラフト共重合体を含有する熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性、流動性、低成形ガス発生性および成形外観に優れる。

2) 特に流動性と低成形ガス発生性バランスは、従来知られている(メタ)アクリル酸アルキルエステルゴムを構成成分とするグラフト共重合体を含有する樹脂組成物では得られない非常に高いレベルであり、各種工業材料とりわけ耐候性材料としての利用価値は極めて高い。

また、ゴム質重合体として、酸基含有共重合体ラテックスで重量平均粒子径を300nm以上に肥大化したジエン系ゴム存在下でグラフト交叉剤と架橋剤を併用して(メタ)アクリル酸アルキルエステルを乳化重合して得られる複合ゴム系ゴム質重合体が含まれているものであると、耐衝撃性および顔料着色性がより向上する。

また、1%重量減少温度が300℃以上であるものは、成形ガス発生量低減効

果が大きい。

さらに、ゴム質重合体の全重量に対する 1 0 0 n m 未満の粒子の重量が 5 ~ 2 0 % であると、耐衝撃性が高く、かつ、高温で成形した場合の成形品表面の光沢が良好である。

本発明のグラフト共重合体は、種々の熱可塑性樹脂と共に組成物として利用に供することができ、様々な用途に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 広い成形温度条件で成形ガスの発生を抑制し、また良好な成形光沢を発揮し、耐候性、耐衝撃性、流動性に優れた熱可塑性樹脂組成物。

【解決手段】 ブタジエン成分を 0 ～ 5 0 重量% と（メタ）アクリル酸アルキルエステル成分 5 0 ～ 1 0 0 重量% からなるゴム質重合体に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体を乳化グラフト重合してなるグラフト共重合体であって、グラフト共重合体中に乳化剤残渣を 0 . 5 ～ 2 . 0 重量% 含有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 273462 号
受付番号	59900939738
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 11 年 9 月 29 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000006035
【住所又は居所】	東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
【氏名又は名称】	三菱レイヨン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】	100089037
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 23 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】	鈴木 三義
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106493
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	松富 豊
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日	1998年 4月23日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区港南一丁目6番41号
氏 名	三菱レイヨン株式会社



10